反射高能电子衍射优化 GaSb 薄膜生长的工艺研究

房丹,张强*,李含,谷开慧

长春理工大学光电信息学院光电科学分院, 吉林 长春 130022

摘要 在利用分子束外延(MBE)技术生长 GaSb 薄膜材料过程中,利用反射高能电子衍射仪(RHEED)实现了 GaSb 薄膜制备的实时监控。利用 RHEED 衍射振荡图样,对衬底表面的脱氧化层和生长过程进行分析和研究,得 到了生长参数与衍射图样变化之间的关系,确定了衬底脱氧化层的温度;通过计算生长速率,实现了源温度、束流 比和生长温度的优化;利用双晶 X射线衍射(XRD)测试技术对 GaSb 外延薄膜层的表面生长质量进行初步表征和 分析,证明了实验生长的薄膜材料基本可满足器件制备的要求,为下一步采用 MBE 制备量子阱及超晶格结构提供 了实验依据。

关键词 薄膜;反射高能电子衍射;GaSb;分子束外延;生长速率 中图分类号 TN304 **文献标志码** A

doi: 10.3788/LOP202057.231603

Reflected High Energy Electron Diffraction Optimizing GaSb Film Growth Process

Fang Dan, Zhang Qiang*, Li Han, Gu Kaihui

Department of Optical and Electronical Science, College of Optical and Electronical Information, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract In the process of using molecular beam epitaxy (MBE) technology to grow GaSb thin film materials, we use a reflection high-energy electron diffractometer (RHEED) to realize real-time monitoring of GaSb thin film preparation. We obtain the relationship between the growth parameters and the diffraction pattern change and determine the the temperature of deoxidation layer by analyzing and studying the deoxidation layer on substrate and its growth process based on the RHEED diffraction oscillation pattern. By calculating the growth rate, the optimization of source temperature, beam-to-current ratio, and growth temperature are optimized. Preliminary characterization and analysis of the surface quality of GaSb epitaxial film using double crystal X-ray diffraction (XRD) technology show that GaSb epitaxial film can meet the device preparation requirements and provide experimental basis for the next step of preparing quantum wells and superlattice structures by molecular beam epitaxy.

Key words thin films; reflection high-energy electron diffractometer; GaSb; molecular beam epitaxy; growth rate OCIS codes 160.3380; 310.0310

1 引 言

锑化物半导体材料是制备中红外半导体激光器的基础,它具有带隙窄、迁移率高等特点,在室温下的能带宽度为1.7~0.1 eV,波长为0.73~12 μm。 其中,GaSb薄膜材料对激光器有源区及器件性能 具有至关重要的影响。近年来,在中红外波段激光 器应用的驱动下,锑化物材料的分子束(MBE)制备 技术得到了广泛关注^[1-4]。在分子束外延生长技术 中,利用反射高能电子衍射仪(RHEED)进行原位 监测是一种重要手段。RHEED是 MBE 设备中不 可缺少的分析仪器之一,利用 RHEED 可以观察氧 化物从衬底表面移除的过程,判断衬底完全脱氧化 层的温度,考察表面原子的形态,确定最佳的生长温

收稿日期: 2020-08-01; 修回日期: 2020-09-04; 录用日期: 2020-09-15

基金项目: 吉林省科技厅项目(20200301052RQ)

度,校准生长速率,反馈表面形貌。通过测量即时的 RHEED周期振荡图像,可以观察外延层生长动力 学过程。通过分析 RHEED图像强度的变化,可以 准确测定原子层的生长速率、厚度和组分,并原位反 馈生长质量等信息。在薄膜生长前和生长过程中都 需要利用 RHEED 判断薄膜的表面状态及生长 状态。

目前,国内外研究人员常采用 RHEED 来监测 GaAs、MCT、InAs 和 GaN 等薄膜的生长过程,但 Sb 对温度具有较高的敏感性,所以锑化物的生长过 程较难控制^[5-8]。本文根据 RHEED 周期振荡图像, 优化 GaSb 薄膜生长过程中衬底脱氧化层的过程, 进而降低 GaSb 衬底生长温度对 GaSb 薄膜生长的 影响,获得了 GaSb 薄膜生长过程中 RHEED 图像 的变化规律;然后对生长温度、生长速率进行计算, 结果发现,当 Ga 源温度为 1020 ℃,Sb 源温度为 900 ℃,生长温度为 520 ℃,生长速率为 0.6 ML/s 时,生长得到的 GaSb 薄膜的半峰全宽小于 0.011°, 与质量优良的衬底的半峰全宽相差较小。本文通过 优化生长参数得到了质量优良的 GaSb 薄膜材料, 为进一步优化 GaSb 基结构外延器件的生长工艺提 供了参考。

2 实 验

本文采用芬兰 DCA 公司的 P600 分子束外延 系统在 GaSb(001)衬底上生长了 GaSb 薄膜,基本 的生长工艺流程如下:

1)将 GaSb(001)衬底送入预处理室,进行初步 除气和除表面吸附杂质的预处理;

2)校正不同束源温度下各源束流的强度,确定 各源的生长温度;

3)确定 V 族元素与 III 族元素的束流比,即确 定材料的组分;

4)采用 RHEED 观察 GaSb 衬底表面脱氧化层的衍射图样,确定衬底的脱氧化层温度和生长温度;

5)确定生长速率和生长时间,编写程序,开始 生长。

在生长过程中,调整分子束外延生长工艺参数 (衬底脱氧化层温度、生长温度、束流比、生长速率 等),优化 GaSb 薄膜层的生长工艺,为下一步制备 高质量的 AlGaAsSb/InGaAsSb 量子阱、InAs/ GaSb 超晶格材料及相关器件打下基础。

图 1 为外延生长的 GaSb 薄膜材料,其表面呈 镜面反射。利用双晶 X 射线衍射仪(XRD)对 GaSb 外延薄膜层的表面生长质量进行初步表征和分析, 为下一步采用 MBE 制备量子阱及超晶格结构提供 实验参考。



图 1 外延生长的 GaSb 薄膜 Fig.1 GaSb film grown with epitaxial technology

3 结果与讨论

3.1 利用 RHEED 优化衬底温度

利用 MBE 外延生长材料时, RHEED 强度振荡 曲线的观察和记录是必不可少的实验步骤,因为根 据 RHEED 振荡曲线不仅能了解衬底的清洁程度, 还能对束流进行调制,实现对生长温度、合金组分、 量子阱和超晶格厚度的检测。在实验过程中,可以 利用 RHEED 观测薄膜的生长过程,确定衬底脱氧 化层温度和生长温度。在外延生长过程中首先需要 确定的一个生长参数就是衬底温度,它是所有可控 参数中非常重要的一项。因为它不仅影响衬底表面 脱氧化层的过程,还会影响外延材料的生长过程。 如果衬底温度过低,表面原子的迁移就会较弱,无法 实现最优化排列,晶体质量较差;如果温度过高,原 子解吸附就会增强,导致生长速率减小,当温度超过 粗糙化温度后,晶体质量较差。只有在合适的衬底 温度下,原子才有充足的能量移动到合适的位置。 在对衬底进行处理过程中,可利用 RHEED 观察衬 底表面的处理情况,确定衬底的脱氧化层温度。

GaSb 衬底在预处理室中于 400 ℃温度下进行 去杂质和水汽之后,进入生长室,衬底加热器慢慢升 温至 350 ℃,之后再升至 400 ℃,打开 Sb 源阀门,保 护衬底表面,抑制衬底温度升高后衬底表面 Sb 原 子的脱附。之后继续升温,当温度较低时,衬底氧化 层未达到解吸温度,高能电子束打到 GaSb 衬底表 面时,无任何衍射图样出现。因为衬底在预处理室 中进行了除气处理,衬底表面吸附了 CO 等杂质气 体,表面变得不平整,所以看不到任何衍射光斑,如 图 2(a)所示。随着温度升至 580 ℃,从 RHEED 的 荧光屏上可以看到衍射图样,这表明衬底表面的氧 化层开始解吸,周期性晶格结构暴露出来,但由于开 启了 Sb 源进行保护,衬底表面有三维成核,所以会 看到少量较亮的斑点,如图 2(b)所示。由于在 580 ℃ 除去 GaO 后,O 原子又与 Sb 原子重新结合形成 Sb 的氧化物,所以继续升温至 630 ℃,并保持 10 min,



可以更好地去除表面的氧化物,如图 2(c)和图 2(d) 所示。利用 RHEED 观察衍射图样,可以判断衬底 GaSb 表面氧化层的解吸程度。当解吸完全后,降 低衬底温度至生长温度。



图 2 脱氧过程中 RHEED 荧光屏上条纹的变化情况。(a) 未脱氧;(b) 脱氧开始;(c) 脱除氧化层;(d) 脱氧结束 Fig. 2 Changes of patterns on RHEED screen during deoxidation process. (a) Before deoxidation; (b) start deoxidizing; (c) deoxidizing layer; (d) end of deoxidation

3.2 利用 RHEED 确定生长速率与源温的关系

生长速率是外延生长中一个非常重要的参量, 影响着材料生长的质量及结构。由于生长速率与分 子束流强度成正比,因此在实际的外延生长过程中, 人们经常通过控制束流强度来间接控制生长速率。 而束流强度可以通过不同源的温度来表征,所以人 们可以通过改变源的温度来获得不同的生长速率, 即用生长温度表征生长速率^[9]。

生长速率可由 RHEED 振荡曲线测定。图 3 为 GaSb 薄膜生长时的 RHEED 振荡曲线。在 RHEED 振荡曲线图中,强度变化的周期对应于生 长一个单原子层(ML)厚度所需要的时间。图 3 表 明,生长一个单原子层厚度的 GaSb 需要 2.5 s,所 以可以得到 Ga 源为 1020 ℃、Sb 源为 900 ℃时, GaSb 薄膜层的生长速率为 0.4 ML/s。

在实验中,当源升至某一温度后,必须待源温度 稳定后再测束流强度,同时测定该温度下的生长速 率。在分子束外延生长过程中,Ga源的束流比较稳 定,所以确定生长温度后,每次生长前先升温至设定 温度,待温度稳定后即可开始生长^[10]。在生长过程 中,Sb源作为保护气体要一直开启,以防止衬底在 高温下发生 Sb 脱附。Sb 源由两部分构成,两部分 的温度分别为裂解温度和蒸气温度。所以在生长过 程中,通过调节两部分之间的调节孔位置来实现 Sb 流出量的百分比控制。本文根据 RHEED 振荡曲 线计算不同源温下的生长速率,由束流强度与温度 的关系,将束源温度设定在所需生长速率的温度上, 待温度稳定后测量生长速率,比较该生长速率与设 计的生长速率,并对束源温度进行细微调整。本实 验设计的生长速率为0.6 ML/s,根据 RHEED 振荡 曲线计算得到生长速度为0.6 ML/s时,Ga 源温度 为1020 ℃,Sb 源裂解温度为900 ℃,蒸气温度为 500 ℃,Sb 源的调节孔百分比为80%。



图 3 RHEED 强度振荡曲线 (Ga 源温度为 1020 ℃, Sb 源温度为 900 ℃) Fig. 3 RHEED curve(Ga source is 1020 ℃ and Sb source is 900 ℃)

3.3 利用 RHEED 图样分析 GaSb 薄膜的生长温度

在 GaSb 薄膜的生长过程中,确定最佳的衬底 生长温度也是一项非常重要的工作。因为,最佳的 衬底生长温度能使吸附原子有足够的能量迁移到合 适的平衡位置进行外延生长。如果温度过低,可能 生长出多晶或非晶;如果温度过高,则可能会使吸附 的原子再次蒸发而脱附。在实验中,缓慢升高生长 温度,每隔 20 ℃观察一次 RHEED,当生长温度高 于 520 ℃时,GaSb 薄膜层表面的衍射图样逐渐不清 晰,最终消失。图 4 为不同生长温度下的 RHEED 振荡曲线图。由图 4 可知,当衬底温度超过 520 ℃时,RHEED 衍射条纹渐渐变暗。这是由 Ga 和 Sb 原子脱附引起的,原子脱附导致薄膜表面粗糙,看不 到条纹。可见,520 ℃以上的温度不适合 GaSb 薄膜 的生长。



图 4 衬底温度对薄膜生长的影响。(a) 600 ℃;(b) 580 ℃;(c) 520 ℃

Fig.4 Influence of substrate temperature on film growth. (a) 600 $^\circ\!\!C$; (b) 580 $^\circ\!\!C$; (c) 520 $^\circ\!\!C$

3.4 利用 RHEED 图样分析 GaSb 薄膜的生长

在实验中,本文利用 RHEED 对生长的 GaSb 薄膜层进行原位检测,观察薄膜生长过程中出现的 再构和生长情况。在去氧化层后的 GaSb 衬底上生 长 GaSb 薄膜,生长时间为 10 min,图 5 给出了此期 间 RHEED 衍射图样的变化全过程。当 GaSb 衬底 脱氧化层后,RHEED 衍射图样中呈现出清晰的再 构,如图 5(a)所示,这说明 GaSb 表面处于富 Sb 状 态,表面非常平整。随后将 Ga 源炉和 Sb 源炉的快 门打开,在 520 ℃下生长 GaSb 薄膜层。挡阀刚刚





图 5 520 ℃下生长 GaSb 薄膜的 RHEED 衍射图样。(a)未生长;(b)开始生长;(c)生长一段时间;(d)生长完成 Fig.5 RHEED patterns of GaSb films grown at 520 ℃. (a) No growth; (b) start to grow; (c) grow for a period of time; (d) grow complete

3.5 GaSb 薄膜的质量分析

在分子束外延生长中,利用双晶衍射分析可以 得到外延层的厚度、应变、组分、位错密度等重要信 息。设计时通常要求材料的生长速率比较小^[11-12], 如果生长速率太大,会使原子迁移不到位,导致原子 呈三维岛状生长,形成不平整的表面,影响外延层 的晶体质量。

表1为不同生长速率下生长的 GaSb 薄膜层的 位错密度以及 XRD 曲线的半峰全宽。从表1中可 以看到:半峰全宽越小,位错密度越小;半峰全宽和 位错密度都是先减小后增大。半峰全宽最小的试样 具有最好的晶体质量。

表 1	生长	参数-	与薄	膜半	峰全	宽自	匀关	系
-----	----	-----	----	----	----	----	----	---

Table 1 Relationship between growth parameters and half peak width of films

Sample number	Growth rate/(ML • s ⁻¹)	Beam-to-current ratio	Substrate temperature/℃	Half peak width/ (°)	Dislocation density/cm ⁻¹
Sample-1	-	1	520	-	1500
Sample-2	0.32	4	520	0.031	1440
Sample-3	0.6	5	520	0.011	1100
Sample-4	0.8	8	520	0.024	1310

生长温度和束流比都对 GaSb 薄膜的晶体质量 有影响,但是在富 Sb 元素气氛下,生长速率比束流 比的影响更明显。从表 1 中还可以看出,当束流比 为 5,生长速率为 0.6 ML/s 时,可以得到晶体质量 最好的 GaSb 薄膜,XRD 测得其半峰全宽为 0.011°, 而本文选用的 GaSb 衬底的半峰全宽为 0.003°。这 说明本文生长的薄膜层和衬底层之间的晶格失配非 常小,实现了同质外延的目的。图 6 给出了最佳条 件下生长的 GaSb 薄膜的 XRD 曲线。



Fig. 6 XRD curve of GaSb film

通过分析 XRD 曲线可知,并不是生长速率越 慢越好,生长速率太慢会使生长时间较长,影响束流 和真空环境。束流比和生长温度也会制约生长速率 对晶体质量的影响。在实验过程中,结合 RHEED 衍射条纹的变化,缓慢调节参数,待稳定后测试,可 以得到较高晶体质量的 GaSb 薄膜。

GaSb薄膜的表面形貌是反映其质量和器件性能的一个重要指标,大面积均匀、低表面缺陷密度以及表面光滑平整是外延生长高质量GaSb薄膜的基本要求^[13-15]。图7为通过光学显微镜观察到的GaSb薄膜的表面形貌。由图7可以看出,当束流比过小时,Sb原子在生长层表面的覆盖程度较小,生长速率强烈地依赖于表面Sb原子的数量。温度升高后,衬底上的Sb会产生脱附,Sb脱附后Ga占据Sb的位置,在GaSb薄膜表面形成Ga滴,使薄膜层的表面质量变差。随着束流比增大,薄膜的表面质量变差。随着束流比增大,薄膜的表面质量



图 7 不同束流比下生长的 GaSb 薄膜层的表面形貌。(a)束流比为 1;(b)束流比为 3;(c)束流比为 5;(d)束流比为 8 Fig.7 Surface morphology of GaSb film grown at different beam-to-current ratios. (a) Beam-to-current ratio is 1; (b) beam-to-current ratio is 3; (c) beam-to-current ratio is 5; (d) beam-to-current ratio is 8

过调节 Ga 源的温度不仅可使薄膜的生长速率增 大,还可使 Ga、Sb 原子都有合适的扩散长度,降低 了 III 族原子成为应变弛豫核心原子的概率,在一 定程度上限制了不规则岛的形成,有利于 GaSb 外 延薄膜层的二维生长,所以薄膜的表面质量很好。 随着束流比继续增大,过量的 Sb 停留在生长表面, 而 Sb 相对于 Ga 具有更高的黏附系数,所以过高的 束流比会导致 Sb 熔滴产生,样品表面的 Ga 原子迁 移率降低且位错密度增加,Ga 原子迁移不到位,生 长得不均匀,进而使得薄膜层表面呈三维岛状生长, 形成不平整且有凹陷的表面。本文通过优化参数得 到的束流比为 5 时生长的 GaSb 薄膜层表面平整光 亮,没有 Ga 滴和 Sb 滴形成。

4 结 论

本文通过分析 GaSb 薄膜生长过程中 RHEED 振荡图样的变化,实现了对 MBE 生长 GaSb 薄膜的 实时监控,并根据振荡图样及曲线的变化对薄膜生 长过程中的参数进行了调节。

本文得到的结论如下:1)在衬底温度从 350 ℃ 升高到 630 ℃过程中,根据 RHEED 振荡图样可以 很好地对衬底表面的脱氧过程进行实时监控,还可 以根据衍射图样的变化确定 GaSb 衬底去除氧化物 的状况,以及薄膜表面的平整度等信息;2)当 Ga 源 温度 为 1020 ℃、Sb 源 温度 为 900 ℃ 时,根据 RHEED 振荡曲线计算得到的生长速率为 0.6 ML/s, 这一结果与设计相匹配;3)GaSb 衬底温度的变化 会使 Ga 原子和 Sb 原子的黏附系数发生改变,使衬 底表面处于富 Sb 状态,进而导致 RHEED 图样发 生变化,通过观察 RHEED 衍射图样的变化就看确 定相应的生长温度。本文在衬底温度为 520 ℃束流 比为 5 时,获得了晶体质量最佳的 GaSb 薄膜。

本文采用 RHEDD 对分子束外延生长 GbSb 薄膜的过程进行实时监控,然后利用双晶 X 射线衍射 仪对不同生长参数的 GaSb 薄膜进行表征、观察和 分析,在最佳生长条件下生长了 GaSb 薄膜,该薄膜 基本可满足后续生长器件的要求。

参考文献

 Qu H C, Li Y H, Su S, et al. Application of RHEED for optimizing middle wavelength MBEgrown HgCdTe process [J]. Infrared Technology, 2008, 30(12): 688-692.

曲海成,李艳辉,苏栓,等. RHEED 优化 MBE 生长

中波 MCT 薄膜工艺[J]. 红外技术, 2008, 30(12): 688-692.

- [2] Šestáková V, Štěpánek B. Doping of GaSb single crystals with various elements[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 146(1/2/3/4): 87-91.
- [3] Zou Y G, Wei Z P, Ma X H, et al. Research progress of antimonide mid-infrared semiconductor laser [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 34(3): 1-5.

邹永刚,魏志鹏,马晓辉,等.锑化物中红外半导体 激光器研究进展[J].长春理工大学学报(自然科学 版),2011,34(3):1-5.

- [4] Li H B. Growth of GaAs and GaSb based materials and devices [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, 2004: 69-72
 李冰寒. GaAs、GaSb 基材料生长及其器件研究[D]. 上海:中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 2004: 69-72.
- [5] Xiong M. Research on superlattice epitaxy and surface structure of antimonide based semiconductors
 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 56-59.
 熊敏. 锑化物半导体超晶格外延生长与表面结构研

究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010:56-59.

- [6] Qiu Y X. Study on interface microstructure of InAs/ GaSb superlattice [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 54-56.
 邱永鑫. InAs/GaSb 超晶格界面微观结构研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008: 54-56.
- [7] Liu X M. Growth and characterization of InAsSb infrared photoelectronic film and unit device [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 30-35.
 刘晓明. InAsSb 红外光电薄膜制备和表征与单元器 件研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010: 30-35.
- [8] Xiong L, Li M C, Qiu Y X, et al. MBE growth and luminescence property of GaSb thin film based on GaAs[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2): 339-343.
 熊丽,李美成,邱永鑫,等. GaAs 基 GaSb 薄膜的分 子束外延生长与发光特性[J].稀有金属材料与工 程, 2007, 36(2): 339-343.
- [9] He Z Q, Hou X Y, Ding X M. Surface reconstruction of GaSb(100) [J]. Acta Physica Sinica, 1992, 41(8): 1315-1321.

贺仲卿,侯晓远,丁训民.GaSb(100)的表面再构 [J].物理学报,1992,41(8):1315-1321.

- [10] Wang Z Y, Hu L Z. Application of RHEED in the calculation of Al₂O₃ interplanar distance [J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(1): 73-75.
 王兆阳, 胡礼中. RHEED 在计算 Al₂O₃ 晶面间距中的应用[J]. 半导体技术, 2009, 34(1): 73-75.
- [11] Švarcová S, Bezdička P, Hradil D, et al. Clay pigment structure characterisation as a guide for provenance determination-a comparison between laboratory powder micro-XRD and synchrotron radiation XRD [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(1): 331-336.
- Kim S, Flock K L, Asar M, et al. Real-time characterization of GaSb homo- and heteroepitaxy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2004, 22(4): 2233-2239.
- [13] Li C L, Fang D, Zhang J, et al. Surface morphologies of InAs/GaSb type II superlattice materials obtained via growth interruption method[J]. Acta Optica Sinica,

2019, 39(9): 0916001.

李承林,房丹,张健,等. 生长中断法生长 InAs/ GaSbⅡ型超晶格材料表面形貌的研究[J]. 光学学 报, 2019, 39(9): 0916001.

- [14] Kang Y B, Tang J L, Zhang J, et al. Crystallization quality and optical properties of high strain In_x Ga_{1-x} As film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0203002.
 亢玉彬,唐吉龙,张健,等.高应变 In_x Ga_{1-x} As 薄膜的结晶质量及光学特性[J].中国激光, 2019, 46 (2): 0203002.
- [15] Zhang Q B, Feng Y, Li H, et al. Selective etching technologies for GaAs/AlGaAs in vertical-cavity surface-emitting lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0401001.
 张秋波,冯源,李辉,等. 垂直腔面发射激光器中 GaAs/AlGaAs 的选择性刻蚀技术研究[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0401001.